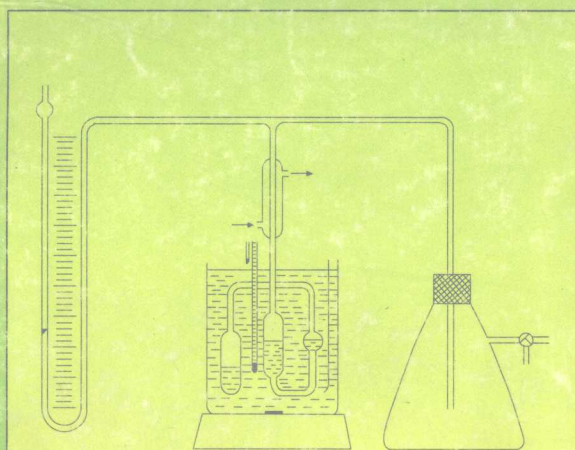


物理化学实验

WULIHUAXUESHIYAN

刘寿长等编



河南科学技术出版社

物理化学实验

刘寿长等编

河南科学技术出版社

内 容 提 要

本书共分四部分:绪论,物理化学实验,物理化学实验规范和附录。绪论包括物理化学实验的目的和要求,物理化学实验的数据处理和物理化学实验的误差问题。物理化学实验共编入 29 个实验,包括热力学、电化学、动力学、表面和胶体化学、物质结构等方面的内容。物理化学实验规范包括实验课教学的若干简则和常用仪器的原理及使用方法。附录包括我国法定计量单位和一些物理化学数据表。这四部分相辅相成,共同构成了物理化学实验完整的教材体系,体现了教学大纲对物理化学实验的具体要求。

本书可供高等学校化学及相关专业的师生使用和参考。

物理化学实验

刘寿长等编

责任编辑 韩家显

河南科学技术出版社出版发行

郑州市农业路 73 号

邮政编码:450002 电话:(0371)5721450

郑州文华印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:17.2 字数:408 千字

1997 年 8 月第 1 版 1997 年 8 月第 1 次印刷

印数:1-2000

ISBN 7-5349-2053-1/G·552

定价:20.00 元

本书编写人员

主 编:刘寿长 韩维成 石秋芝 徐 顺

副主编:(按姓氏笔画排列)

关新新 苏运来 郭益群 董全峰

前 言

为了更好地适应当前物理化学实验教学的需要和发展,结合目前教学设备更新状况,并根据国内外物理化学实验教材的发展趋势,我们编写了这本《物理化学实验》教材。

本书是以原郑州大学《物理化学实验讲义》为基础,总结了十余年来物理化学实验教学的经验和研究成果,参考国内一些著名高校的物理化学实验教材,由多年来从事物理化学实验教学的教师共同编写的。

本书共分四部分:绪论;物理化学实验;物理化学实验规范;附录。绪论部分包括物理化学实验的目的和要求,物理化学实验的数据处理和物理化学实验的误差问题。该部分较全面地讲述了对物理化学实验进行数据处理,误差分析和书面报告的基本要求和必须具备的基本技能。多年来的实践证明,这些内容对提高学生物理化学实验的整体素质起着十分重要的作用。这部分内容应在实验开始前集中讲授,并在实验开始后严格要求,贯彻始终。物理化学实验包括热力学、电化学、动力学、表面和胶体化学、物质结构等内容,共 29 个。每一实验分为目的要求、原理、仪器和试剂、实验步骤、数据处理与结果、思考题等项目。这部分是全书的主要内容。所选实验都是经过精选的有代表性的,同时照顾到了化学、化工、材料等不同专业的需要。化学专业本科生要求完成 18 个左右的实验,其他专业根据需要确定。物理化学实验规范单独成章,其好处是不但可以突出仪器的使用和操作在物理化学实验中的作用,而且可以使物理化学实验部分的叙述更突出“三基”(基本原理,基本操作和基本技能)的要求,而不必对仪器作具体介绍。该部分对每一种仪器都给出了教学要求、方法原理和仪器使用方法,供师生在教学中应用。附录部分给出了我国的法定计量单位及一些常用的物理化学数据表,供实验准备人员、教师和学生在教学活动中参考。

本书实验一至实验二十三(热力学、电化学、动力学、表面和胶体化学)和物理化学实验规范由刘寿长、石秋芝、苏运来、关新新、郭益群和董全峰共同编写;实验二十四至实验二十九(物质结构)由徐顺和韩维成共同编写;绪论和附录由上述八位教师集体编写。全书由刘寿长、徐顺、韩维成和石秋芝负责统稿和定稿。

郑州大学物理化学教研室的许多教师多年来在物理化学实验教学中,对改进实验教学、提高教学质量作出了重大努力,在教学工作中积累了丰富的教学资料和教学经验,使原《物理化学实验讲义》逐步得到完善,为本书的编写奠定了基础。由于某些原因,有些教师没能参加本书的编写工作,对他们为原《物理化学实验讲义》的编写所付出的辛勤劳动

表示感谢!

对参考文献中所引用书目的作者和编者表示衷心的感谢!

本书编者虽然作了很大努力,但限于水平,书中可能存在不少错误和疏漏之处,敬请同行专家和广大读者批评指正。

编 者

1997 年 8 月

目 录

I	绪论	(1)
	一 物理化学实验的目的要求和安全防护	(1)
	二 物理化学实验的数据处理和资料查阅	(6)
	三 物理化学实验的误差问题和实验设计	(13)
II	物理化学实验	(21)
	实验一 燃烧热的测定	(21)
	实验二 双液系的气—液平衡相图	(27)
	实验三 纯液体饱和蒸气压的测定	(31)
	实验四 凝固点降低法测定摩尔质量	(37)
	实验五 金属相图	(40)
	实验六 差热分析	(43)
	实验七 三元相图	(48)
	实验八 平衡常数的测定	(52)
	实验九 原电池电动势和电极电势的测定	(56)
	实验十 氢超电势的测定	(61)
	实验十一 电导与弱电解质电离平衡常数的测定	(65)
	实验十二 离子迁移数的测定——界面移动法	(72)
	实验十三 电动势温度系数及化学反应热力学函数的测定	(75)
	实验十四 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	(79)
	实验十五 二级反应——乙酸乙酯皂化	(82)
	实验十六 复杂反应——丙酮碘化	(87)
	实验十七 过氧化氢催化分解	(91)
	实验十八 浓度突跃——松弛法研究快速反应动力学	(94)
	实验十九 脉冲微型反应器测定催化剂的活性	(99)
	实验二十 溶液吸附法测定固体物质的比表面积	(103)
	实验二十一 电泳	(106)
	实验二十二 滴体积法测定液体的表面张力和溶液表面吸附	(109)
	实验二十三 粘度法测定高聚物的相对分子质量	(112)
	实验二十四 径向分布函数、角度分布函数、等电子几率密度图的绘制	(116)
	实验二十五 休克尔分子轨道法	(138)
	实验二十六 利用原子发射光谱测定钠原子 $3p$ 轨道能量	(149)
	实验二十七 X 射线多晶衍射法物相分析	(152)

实验二十八	磁化率——络合物结构的测定·····	(161)
实验二十九	偶极矩的测定·····	(167)
Ⅲ	物理化学实验规范·····	(174)
一	实验教学的若干简则·····	(174)
二	实验技能及操作规范·····	(175)
Ⅳ	附录·····	(220)
一	我国法定计量单位·····	(220)
二	物理化学实验常用数据表·····	(228)

I 绪 论

— 物理化学实验的目的要求和安全防护

(一) 物理化学实验的目的和要求

1 物理化学实验的主要目的

物理化学实验是化学实验学科的一个重要分支。它是借助于物理学的原理、技术和仪器,借助于数学运算工具来研究物质的物理性质、化学性质和化学反应规律的一门科学。物理化学实验是化学、化工等系必修的基础实验课程,是继无机化学、有机化学、分析化学之后,在学生进入专业课程(或选修课)学习和做毕业论文之前的基础实验课程。这一特定的或特殊的地位,使它起着承前启后的桥梁作用。学生在学习了先行课中大量感性认识的实验材料之后,需要在认识上有个飞跃,上升到理性认识的高度。物理化学实验教学的任务,就是通过进一步严格的、定量的实验研究物质的物理性质、化学性质和化学反应规律,使学生既具备坚实的实验基础,又要具有初步的研究能力,实现学生由学习知识、技能到进行科学研究的初步转变。

物理化学实验的特点是:它既是主要使用精密仪器进行实验的一门实践性很强的课程,又是重演“发现”化学反应基本规律的一门理论性很强的课程。它不仅要求学生会动手组装和正确使用仪器,而且要求学生能设计实验并对实验结果作出处理。它不仅培养学生会做精密实验的本领,而且培养学生会对实验数据进行处理,对实验结果进行讨论的能力。本课程的这一特点,不但决定了学生在学习中必须手脑并用,以培养较强的动手能力和分析综合的思维能力,而且可以起到和日后从事科学研究,发表科研论文的接轨作用。

物理化学实验课程特别重视实验工作方面的综合训练,以培养学生从事科学研究的基本素质。通过物理化学实验课程教学,可以使学生初步掌握一套进行研究工作的方法,包括实验的设计,实验方法的比较,实验条件的选择,实验技能的训练,实验现象的观察和记录,实验数据的处理,文献资料的查阅,实验结果的分析讨论和实验报告的书写等,培养学生严谨的、实事求是的工作作风和科学态度。这种训练和培养虽然是初步的,但可使学生经历一个进行实验研究工作的全过程,这对于培养化学专门人才是必不可少的。

应当特别指出的是,近期的物理化学实验不仅仅是以验证物理化学的基本原理为目的,也不仅仅是课堂教学的辅助环节,在实质上它已接近于科学研究,发展成为一门独立的基础实验课程。特别是近一二十年来现代仪器和计算机在物理化学实验中的广泛应用,已使它在培养现代化学专门人才方面起到了十分重要的作用,物理化学实验已成为一门重要的基础实验课程。

物理化学实验的基本目的是:

- (1)掌握物理化学基本的研究方法、基本的实验技术和基本的实验仪器的使用。
- (2)对学生进行实验工作的综合训练,使之具有基本的科研素质,培养其严谨的、实事求是的工作作风和科学态度。
- (3)加深理解物理化学实验的基本理论和基本概念。

2 物理化学实验的基本要求

为了达到上述目的,物理化学实验有明确的要求,这种要求可分为总体要求和具体要求两大部分。总体要求涉及指导思想、内容安排、教学环节等,具体要求包括实验预习、实验操作、实验报告等的一些详细规定,这些要求是实现教学目的的基本保证。

总体要求是以智能开发、能力培养为核心,具体地说就是物理化学实验教学在重视知识、技能学习的同时,更要重视研究能力的培养,把教学过程和研究过程很好地结合起来。在基础物理化学实验教学的前期要严格要求学生做好规定的实验,包括热力学、动力学、电化学、表面、胶体和大分子化学以及物质结构等分支的典型实验,熟悉其相应的研究方法、实验技术和实验仪器。通过实验操作训练这一中心环节,为培养能力打好基础。在基础物理化学实验教学的后期,根据教学大纲要求和学生的学习情况,适当安排一些不同类型的“研究式实验”:重做或改进一些老实验,选做或设计一些新实验。这些实验要由学生自己提出方案,并独立完成配制与标定溶液,组装仪器以及测量和处理数据等。教师仅给以适当指导,如文献查阅、设计思想、误差分析等。学生应写出实验报告,并进行交流和总结。

实验讲座是达到物理化学实验目的的补充环节。讲座分两部分:一是物理化学实验的一些基本知识、技能,如实验数据的表达与作图,实验结果的误差分析,实验数据的计算机处理等方法,要放在实验操作训练开始之前进行。因为这些基本技能在每一个实验报告中都要用到,对这些基本技能的训练和严格要求,要贯穿于整个物理化学实验教学的始终。二是物理化学实验的一些基本方法和技术,如温度的测量和控制,压力的测量和校正,真空技术,光学测量技术,电化学测量技术等,这些要在学生实验操作训练的基础上,分阶段进行,以开阔学生的视野和提高学生解决实际问题的能力。

考核、考试是保证这门基础实验课程达到预期教学目的的必要环节。考核以平时实验成绩为主,学期结束要进行实验操作考试、口试和笔试。总评分数不及格者要补考,甚至留级。

具体要求为,在进行每一个实验前,必须做到:

(1)实验前的预习。

①在做每个实验前,按规定时间进实验室预习,要认真阅读实验内容,仔细了解目的和要求,熟悉所要使用仪器的性能和操作方法。

②写出预习报告,包括测量所依据的扼要原理、实验操作的计划、做好实验的注意点、数据记录格式等。

③正式做实验前由指导教师检查预习报告,没有预习报告者,不得进行实验。

④要求有专用的、整洁的预习报告本。

(2)实验操作。

①开始前要先做好各种准备工作,记录实验条件,如室温、大气压等。

②实验一旦开始,要仔细观察实验现象,严格控制实验条件,详细记录原始数据。

③整个实验过程要有良好的实验作风和严谨的科学态度。做到仪器摆放合理,实验台清洁整齐,实验操作有条有理,数据记录一丝不苟;还要积极思维,善于发现和解决实验中出现的各种问题。出现异常情况时应及时与指导教师商量解决。

④实验结束后,实验数据要交指导教师审查,经老师同意并签字后,方可离开实验室。

(3)实验报告。

①要及时对实验数据进行处理,写出实验报告。对于合作的实验,报告要求独立完成。

②实验报告要注意如下几点:数据记录精度是否能反映出测量精度;数学运算是否符合有效数字运算规则;图表是否符合要求;实验结果是否在允许的误差范围内。实验报告达不到要求者,必须重作。

③实验报告表头部分要逐项认真填写。整个实验报告要求书面整洁,字迹工整,不得涂改。实验报告必须按时上交,不得拖延。

(4)良好的实验习惯。在实验室养不成良好的实验习惯,日后在工作中很难具备良好的工作习惯。实验室良好习惯的养成贯串在一些细微琐事当中。如进实验室不得任意扳动仪器的开关、旋转仪器的旋钮和装置上的活塞(任意动手是很坏的习惯!);实验中注意维护实验环境的整洁,不乱扔废纸杂物;在实验课上不大声说话,走路脚步要轻(不准在走廊奔跑!),桌上东西轻拿轻放;完成实验后主动清扫桌面、地面,归置仪器药品;损坏仪器要及时报告老师,并按规定赔偿;要珍惜药品,爱护仪器,树立爱护国家财产的观念;最后离开实验室的学生要协助教师检查实验室的门、窗、水、电是否关好等。

(5)尊重教师,尊重劳动。学生要尊重实验课教师、实验室工作人员和所有为实验课辛勤劳动的职工。同学间要团结协作,互相学习,共同进步。物理化学实验综合性较强,需用仪器种类和数量较多,维修和调试工作量也较大,往往在学生开始实验前数周,有关教师和工作人员既要进行紧张的备课,又要仔细调试、修配仪器,认真准备实验。在实验开始以后,仪器也常需要维修。因此每个实验虽只安排了几个课时,但为了使实验顺利进行,他们都付出了辛勤的劳动,学生应当尊重他们的劳动,虚心接受他们的指导。

(二) 物理化学实验的安全防护

化学实验室的安全防护,是一个关系到培养良好的工作作风,保证实验顺利进行,保护学生和国家财产安全的重要问题。

物理化学实验的安全防护尤为重要。这不仅是因为在物理化学实验室里,经常用到高温、高压、低温和低压等实验条件,接触到许多有毒药品和可燃性气体,而且是因为许多贵重精密设备日益普遍应用。实验室一旦发生事故,后果不堪设想。因此,必须牢固确立“安全第一”的观念,实验者必须具备必要的安全防护常识,懂得为避免事故发生应采取的预防措施及事故现场的处理方法。下面仅就化学药品和高压钢瓶使用的安全防护常识,简要介绍如下:

1 化学药品

一般在开始一项实验之前,应预先了解实验中所用药品的规格、性能以及使用时可能

产生的危害,并准备好相应的防护措施。应该注意,有许多化学药品的毒性是在相当长的时间后才会显示出来。因此在使用化学药品时要注意防毒,并注意防爆、防燃、防灼伤等。

(1)防毒。大多数化学药品都有程度不同的毒性,原则上应防止任何化学药品以任何形式进入人体。有毒化学药品进入人体可通过三种途径,即呼吸道吸入、消化道侵入和皮肤粘膜吸收。有毒气体或尘埃可经呼吸道由肺部侵入。沾染毒物的手指,在进食时可能将毒物带进消化道。有外伤的皮肤,易使毒物侵入人体。因此在使用有毒气体时,要注意通风,避免有毒气体或尘埃的积聚;禁止在实验室进食、吸烟,离开实验室时应洗手;尽量防止皮肤和药物直接接触,受损伤的皮肤要及时包扎治疗。

特别要提出的是物理化学实验中经常用到汞和一些有机物,如苯、环己烷等。汞的毒性很大,而且是累积性毒物,因为汞进入人体后不易排出。水银温度计、U型管气压计、贝克曼温度计和一些电极里都用到汞。它们如果被损坏,汞泼溅到桌面或地面上,一定要报告老师,及时采取措施,认真进行处理。否则实验者每天吸入少量汞蒸气或汞尘埃,日久就会中毒。苯、环己烷等一些有机物易挥发,在使用这些药品时要注意室内通风;一定将沾有这些有机物的废纸(如擦镜纸等)及时处理掉,否则,它们很快挥发到空气里,影响实验者的健康。

(2)防爆。防爆是实验防护的最重要内容之一,也是对实验者和实验室危害最大的实验事故之一,因此必须给予充分的注意。

化学药品和可燃性气体因保管和使用不当引起的爆炸,按机理可分为支链爆炸和热爆炸。支链爆炸多见于可燃性气体在不被觉察的情况下逸散到空气里,含量达到某一程度,遇明火而引起。支链爆炸的唯一条件是链的支化速率超过了链的消除速率。支链爆炸反应存在明显的界限现象。如氢气,按氢气与空气体积比高限为74.2%,低限为4%。当氢气在混合物中含量位于高限和低限之间,只要有一火花诱发,就会使气体混合物瞬间爆炸。为了防止支链爆炸,最根本的方法是避免可燃性气体逸散到空气里去。另一方面,在使用可燃性气体的地方,要保持实验环境的通风,不使气体聚集,同时严禁使用明火或穿着带钉子的鞋。除一些可燃性气体外,有机物液体(如乙醇等)在受热(如蒸馏等)后挥发到空气里,在遇明火的情况下同样会引起爆炸。

热爆炸是由于化学反应产生的热来不及逸散,导致反应温度剧烈升高,瞬间产生大量气体而引起。

易爆炸的物品主要有过氧化物、氯酸盐、过氯酸盐、重氮化合物、三硝基甲苯和乙炔化合物等。它们在单独存放时,受震受热也可能发生爆炸。乙醚久藏也会生成极易爆炸的过氧化物。

预防热爆炸的要点是不让强氧化剂与强还原剂放在一起;同时在进行可能发生爆炸的实验时,必须采取预防措施,实验者带好防护面罩,并尽量减少所用药品的量。

2 使用高压钢瓶的安全防护

在物理化学实验中,经常要使用到一些气体,例如燃烧热测定中要使用氧气,因而不可避免地要用到压缩气体钢瓶(即高压钢瓶)。当钢瓶受到撞击或高热时就会有发生爆炸的危险。另外,有一些压缩气体或液化气体则具有剧毒,一旦泄漏,将造成严重后果。因而在物理化学实验中,正确和安全地使用各种压缩气体或液化气体钢瓶是十分重要的。钢瓶安全使用的注意事项很多,主要的注意事项如下:

(1)在使用气体钢瓶前,要按照钢瓶外表油漆颜色、字样等正确识别气体种类,切勿误用,以免造成事故。

根据我国有关部门规定,各种钢瓶必须按照下述规定进行漆色、标注气体名称和涂刷横条。其规定如下:

钢瓶名称	外表颜色	字样	字样颜色	横条颜色
氧气瓶	天蓝	氧	黑	
氢气瓶	深绿	氢	红	红
氮气瓶	黑	氮	黄	棕
纯氩气瓶	灰	纯氩	绿	
二氧化碳气瓶	黑	二氧化碳	黄	黄
氨气瓶	黄	氨	黑	
氯气瓶	草绿	氯	白	白

(2)在运输、贮存和使用时,注意勿使气体钢瓶与其他坚硬物体撞击、曝晒在烈日下以及靠近高温处,以免引起钢瓶爆炸。钢瓶应定期进行安全检查,如进行水压试验、气密性试验和壁厚测定等。

(3)严禁油脂等有机物沾污氧气钢瓶,因为油脂遇到逸出的氧气就可能燃烧,如已有油脂沾污,则应立即用四氯化碳洗净。氢气、氧气或其它可燃性气体钢瓶严禁靠近明火。

(4)存放氢气钢瓶或其它可燃性气体钢瓶的房间应注意通风,以免漏出的氢气或其它可燃性气体与空气混合后遇到火种发生爆炸。室内的照明灯及电气通风装置均应防爆。

(5)原则上有毒气体(如液氯等)钢瓶应单独存放,严防有毒气体逸出,注意室内通风。最好在存放有毒气体钢瓶的室内设置毒气鉴定装置。

(6)若两种气体接触后可能引起燃烧或爆炸,则灌装这两种气体的钢瓶不能存放在一起。如氢气瓶和氧气瓶、氢气瓶和氯气瓶等。氧、液氯和压缩空气等助燃气体钢瓶严禁与易燃物品放置在一起。

(7)气体钢瓶存放或使用时要固定好,防止滚动或跌倒。为确保安全,最好在钢瓶外面装置橡胶防震圈。液化气体钢瓶使用时一定要直立放置,禁止倒置使用。

(8)实验者在开闭钢瓶的气阀时,应该站在气阀接管的侧面,慢开慢闭。由钢瓶送气到低压容器时,必须经过减压阀。钢瓶内的气体不能全部用完,至少不小于 $1\text{kg}/\text{cm}^2$,以防止外界空气进入气体钢瓶。

二 物理化学实验的数据处理和资料查阅

(一) 物理化学实验的数据表达

1 物理化学实验报告

实验报告既是学生实验的总结,又是学生的宝贵资料。认真书写实验报告在培养工作能力方面起着很大的作用。“认真”二字,首先要体现在数据处理忠实于自己的原始记录。任何拼凑、伪造或抄袭别人数据的行为都是不允许的。在连接代表点时也要实事求是,不能为得到理想的曲线而修改或增删代表点。

科技工作者必须讲职业道德,应当不断加强职业道德的修养,自觉抵制各种不正当的思想和行为。

物理化学实验报告是反映学生实验水平的书面材料,是评定学生实验成绩的重要参考之一。其特点是,绝大多数实验结果要通过作图法而得到。它对原始数据的记录、图表的绘制、实验结果的误差,都有严格的要求。具体如下:

(1)原始数据的记录要准确,要能反映出所用仪器的精度,不能随意提高或降低测量精度。

(2)数据处理要严格遵从有效数字运算规则,不能随意增减有效数字位数。

(3)表格绘制、作图要规范,要与文献记录或现行刊物上的要求相一致。

(4)对实验误差给予必要的讨论。

物理化学实验报告分两部分:表头和正文。

表头部分要逐项认真填写。包括实验题目、实验日期、大气压、室温以及实验者,指导教师和同组者姓名等。

正文部分包括:

①实验目的。除该实验规定的目的外,还可根据自己的体会写上自己预想能达到的目的。

②实验原理。用简练的语言表达清楚。

③实验步骤和条件。写出简要的实验步骤和实验条件。对实验中遇到的困难或与讲义不符的做法,应详细写明。

④仪器和药品。记录所用的仪器型号、药品规格和溶液浓度。

⑤实验数据。一般用列表法表示记录的数据,有的处理结果也可列在同一表上。列出必要的计算式和计算过程。

⑥讨论。其主要内容如下:根据讲义要求进行误差分析讨论;研究讨论实验中的异常现象及其处理方法;对本实验的改进意见;回答思考题或习题。

⑦结论。实验完成及数据处理后是否达到预期的实验目的,以及学到了哪些新知识。

⑧参考文献。在准备实验及写报告时实际参考的文献资料。

2 列表表示法

(1)列表表示法的特点。列表表示法是指将主变量 X 与因变量 Y 一一对应着排列起

来。其特点是能清楚而迅速地看出二者的关系。

(2)原始数据的完整记录和校正。物理化学实验要求精度高,由于实验条件偏离理想条件,有时需对原始数据进行校正。这时不但需要记录仪器实际示数,而且需要随时记下读取该示数时的外部条件,以便进行校正,这就需要对各原始数据进行完整记录。

例如在双液系相图和饱和蒸气压测定实验中,需要对水银温度计进行露茎校正。所谓露茎校正是指全浸式温度计如不能全部浸没在被测体系中,对因露出部分与被测体系温度不同,必然存在误差而进行的校正,其校正公式为:

$$\Delta t_{\text{露茎}} = k \cdot n(t_{\text{观}} - t_{\text{环}})$$

式中: $k=0.00016$,是水银对玻璃的相对膨胀系数; n 为露出于被测体系之外的水银柱高度,称露茎高度,以温度差表示; $t_{\text{观}}$ 为测量温度计上的读数; $t_{\text{环}}$ 为环境温度,可用一支辅助温度计读出,其水银球置于测量温度计的露茎中部。这样算出的 $\Delta t_{\text{露茎}}$ (注意正负值)加在 $t_{\text{观}}$ 上即为校正后的真实温度值。在这种情况下,不但要记录 $t_{\text{观}}$ 值,而且要记录每一次测量的 n 值和 $t_{\text{环}}$ 值,然后才有可能进行校正。

(3)列表法的一般规则。

①表格名称。每一表格均应有一完全而简明的名称。

②行名与量纲。将表格分成若干行,每一变量应占表格一行。每一列第一行写上对应变量的名称和量纲。

③有效数字。每一行所记数据,应注意其有效数字位数,并将小数点对齐。如果用指数来表示数据中小数点的位置,为简便起见,可将指数写在行名旁,但此时指数上的正负号应易号。表格内一般为纯数。

(4)自变量分度。自变量的选择有时有一定的伸缩性,通常选较简单的,例如温度、时间、距离等。自变量的分度最好是均匀地等间隔地增加的。如果实际测定结果不是这样,可以先将直接测量结果作图,由图上读出自变量是均匀等间隔地增加的一套新数据,再作表。

(5)统一采用三线表,和现代刊物的要求相一致。

3 图形表示法

列表表示法有它的好处,简单清楚,一目了然,但它不能表示出各数值间连续变化的规律和取得实验数据内任意自变量和因变量的对应值,而作图法则能克服这些缺点。

(1)图形表示法的特点。可使各数据间的相互关系表现得更好、更直观,而且常可用来求内插值、外推值、曲线某点的斜率、极值点、拐点以及直线的斜率、截距等。

(2)作图的一般步骤及原则。

①坐标纸和比例尺的选择。坐标纸有直角坐标纸、对数坐标纸、半对数坐标纸、三角坐标纸和极坐标纸。最常用的是直角坐标纸。在用直角坐标纸作图时,习惯以自变量为横轴,因变量为纵轴。横轴和纵轴的读数不一定从零开始,应视具体情况而定。坐标轴比例尺的选择极为重要。由于比例尺的改变曲线形状也将随着改变,若选择不当,会使曲线的某些相当于极大、极小或转折点的特殊部分看不清楚。比例尺的选择一般要遵循如下原则:

a 坐标刻度要能表示出全部有效数字,使图上读出的精度和测量精度一致。

由实验数据作出曲线后,则结果的误差是由两个因素所造成的,即实验数据本身的误差及作图带来的误差。为使作图不致影响实验数据的准确度,按统计均方根法,一般作图

误差应尽量减小到实验数据误差的 $1/3$ 以下。

b 方便易读。图纸每一小格所对应的数值既要便于迅速简便的读数又要便于计算,如 1、2、5 或 1、2、5 的 $10^{\pm n}$ 倍,要避免用 3、6、7、9 这样的数值及它的 $10^{\pm n}$ 倍。

c 充分利用图纸的全部面积,使全图分布均匀合理。若是直线,则比例尺的选择应使其直线最好在对角线附近。若作曲线求特殊点,则比例尺的选择应以特殊点反映明显为宜。

确定比例尺方便的方法是:把每小格当作测量值的有效数字中末位的一个单位或两个单位。举例说明如下:

测定物质 B 在溶液中的摩尔分数 x_b 与溶液蒸气压 p ,以作 $x \sim p$ 曲线。其中摩尔分数 x_b 的测定值如下:

$x_b: 0.02, 0.20, 0.30, 0.58, 0.78, 1.00$

x_b 的有效数字末位是在小数点后第二位,其测定误差 Δx_b 可以认为是 0.01 (一般认为是末位数字的正负一个单位)。 x_b 的比例尺即每小格代表 x_b 的量用 γ_{x_b} 表示。在确定横轴比例尺时,所以可以取 $\gamma_{x_b} = 0.01/\text{格}$ 或 $\gamma_{x_b} = 0.02/\text{格}$ 。若取 $\gamma_{x_b} = 0.02/\text{格}$,则图纸带来的误差 $0.02 \times 0.2 = 0.004$ 为 $\Delta x_b = \frac{1}{2.5}$,一般也可采用。但作图时只用 50 格,因此还是取 $\gamma_{x_b} = 0.01/\text{格}$ 为宜,一方面既可忽略作图的误差,另一方面又使绘成的图形不会太小。

② 坐标轴。选定比例尺,画上坐标轴,在轴旁注明该轴所代表的变量名称及单位。与列表法相同,坐标轴的标注应该是一纯数的式子。如在蒸气压和温度的关系曲线中,正确的标注应该是 $\ln(p/\text{Pa})$ 和 T/K 。这种标注的确切含义是 p 的单位是 Pa, T 的单位是 K;加一斜线意味着标注的数值是一纯数。而其他表示方法,如“ $\ln p, \text{Pa}$ ”或“ $\ln p, (\text{Pa})$ ”或“ T, K ”及 $T(\text{K})$ 则都是不正确的。然后在纵轴左边与横轴下边,每隔一定距离写出该变量的值,但不应将实验值写于坐标轴或代表点旁。横轴自左至右,纵轴自下而上。

③ 代表点。代表点是指测得的数据在图上的点。代表点除了要表示测得数据的正确数值外,还要表示它的精密度。若两轴数值测量的精密度相近,可用点圆符号($\odot$)表示,其中圆心小点表示测得数据的正确值,圆的半径表示精密度值。一般来说,圆的大小应以一小格左右为宜。若同一图纸上有数组不同的测量值,则各组测量值可用一组变形的点圆符号(如 $\bigcirc$ 、 $\bullet$ 、 $\otimes$ 、 $\times$)来表示。

若纵横两轴变量的精密度相差较大,则代表点用矩形符号来表示。此时矩形两边的半长度表示二变量各自的精密度值,矩形两对角的交点则是数据的正确值。同一图纸上有数组不同测量值时,则可用变形矩形符号来表示不同组的代表点。

④ 描曲线。将点定好后,按代表点的分布情况,作一曲线,表示代表点的平均变动情况。曲线不须全部通过各点,只要使代表点均匀地分布在曲线两侧邻近即可。曲线两旁点的个数应近似相等,并且曲线两侧各点与曲线间距离之和亦应近似相等。或者更确切地说,是要使所有代表点离开曲线距离的平方和为最小,这就是最小二乘法原理。绘制曲线时要注意两点:一是毫无理由地不顾个别点离曲线很远,即使其它所有点都正好落在曲线上,一般所得曲线都会是不正确的。二是对于极个别远离曲线的点,如果根据已有知识可以判定该变量在该区间不会有突变,该点的偏离是由疏失误差造成的,这时就要照顾大多数实验点。

⑤ 图名与说明。最后应注上图名,以及主要的测量条件,在特殊情况下还要注明比例

尺。图上除图名、比例尺、曲线、坐标轴及读数外，一般不再写其它内容及其它辅助线，以免影响主要部分。

⑥正确选用绘图仪器。这是作好图的又一关键。绘图铅笔应尖，画图时用直尺或曲线尺辅助。绘制曲线必须用曲线尺。选用的直尺或曲线尺应透明，以便全面观察实验点的分布情况，作出合理的曲线。

4 方程式法

用方程式表示变量间的关系，不但表达方式简单，记录方便，而且也便于求微分、积分或内插值。实验方程是客观规律的一种近似描绘，它是理论探讨的线索和根据。例如，液体或固体的饱和蒸气压 p 与温度 T 曾发现符合下列经验式：

$$\ln p = \frac{A}{T} + B$$

后来由化学热力学原理推出饱和蒸气压与温度的关系为：

$$\lg p = \frac{-\Delta H_v}{2.303R} \frac{1}{T} + \text{常数}$$

因此，作出 $\lg p$ 与 $\frac{1}{T}$ 图，由直线斜率可得 A 值，而 $A = \frac{-\Delta H_v}{2.303R}$ ，这样就可以求出 ΔH_v 。

建立方程式的步骤：

当变量间的关系不知道时，一般应遵循下列步骤寻找：

(1) 将实验数据加以整理和校正，选出自变量和因变量作图。

(2) 将所得曲线与已知函数的曲线相比较，判断曲线类型。若非直线，则改换变量，重新作图，使原曲线直线化。根据所得直线，确定方程式中的常数。可直线化的曲线方程如：

曲线方程式	变量改换	直线化后方程式
$y = ae^{bx}$	$Y = \ln y$	$Y = \ln a + bx$
$y = ax^b$	$Y = \ln y, X = \ln x$	$Y = \ln a + bx$
$y = \frac{1}{a+bx}$	$Y = \frac{1}{y}$	$Y = a + bx$
$y = \frac{x}{a+bx}$	$Y = \frac{x}{y}$	$Y = a + bx$

(3) 若曲线无法直线化，可将原函数表成自变量的多项式

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$$

多项式的项数多少以结果能表示的可靠程度在实验误差范围内为准。

(4) 直线方程常数的确定。物理化学实验中直线方程具有特别重要的意义，确定直线方程常用作图法、平均值法和最小二乘法。后者给出的结果是最准确的。

①作图法。作图法适用于实验数据较少，且不十分精密的情况。

设直线方程为 $y = mx + b$

其中 m 为斜率， b 为截距，此时欲求 m 、 b ，仅须在直线上选两个点 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) ，将它们代入上式，得